

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-347025

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

B29B 9/12  
C08J 9/16  
C08L 23/00  
C08L101/14  
// B29K 23:00  
B29K 33:04

(21)Application number : 2001-153102

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.2001

(72)Inventor : OCHIKOSHI SHINOBU  
YANAGIHARA YUTAKA  
AKAMATSU SHIGEHIKO

## (54) METHOD OF MANUFACTURING POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION PREFOAMED PARTICLES

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain prefoamed particles of a polyolefin resin having a small expansion ratio unevenness and a uniform grain size without using a volatile foaming agent in the case of manufacturing the prefoamed particles of the polyolefin resin having the low expansion ratio in such a manner that the low expansion ratio is 2 to 10 times or more preferably 3 to 8 times.

**SOLUTION:** A method for manufacturing polyolefin resin composition prefoamed particles comprises the steps of dispersing the polyolefin resin composition particles containing less than 0.05 pt.wt. of a hydrophilic polymer in 100 pts.wt. of the polyolefin resin in a water dispersion medium in a sealed container, heating the composition particles to a softening temperature or higher of the composition, pressurizing the particles by an inorganic gas, and then uniformly contacting the discharged composition particles with a saturated water vapor in the case of foaming by discharging the particles in an atmosphere lower than an internal pressure in the container.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-347025

(P2002-347025A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 2 9 B 9/12		B 2 9 B 9/12	4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/16	C E S	C 0 8 J 9/16	4 F 2 0 1
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 J 0 0 2
101/14		101/14	
// B 2 9 K 23:00		B 2 9 K 23:00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-153102(P2001-153102)

(22) 出願日 平成13年5月22日 (2001. 5. 22)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 落越 忍

大阪府摂津市烏飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内

(72) 発明者 柳原 豊

大阪府摂津市烏飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内

(72) 発明者 赤松 成彦

大阪府摂津市烏飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低発泡倍率のポリオレフィン系樹脂の予備発泡粒子を製造する際に、揮発性発泡剤を使用せずに、かつ、倍率バラツキの少ない粒度のそろったポリオレフィン系樹脂の予備発泡粒子を得る。低発泡倍率とは2~10倍、より好ましくは3~8倍である。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に親水性ポリマー0.05重量部未満を含有するポリオレフィン系樹脂組成物粒子を密閉容器内で水系分散媒に分散させ、前記樹脂組成物粒子を前記樹脂組成物の軟化温度以上の温度に加熱し、無機ガスで加圧し、次いで密閉容器内の内圧よりも低圧の雰囲気中に放出することによって発泡させる際に、放出されたポリオレフィン系樹脂組成物粒子を飽和水蒸気と均一に接触させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂100重量部及び親水性ポリマー0.05重量部未満からなるポリオレフィン系樹脂組成物粒子を密閉容器内で水系分散媒に分散させ、前記樹脂粒子を前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度に加熱し、密閉容器内の内圧よりも低圧の雰囲気中に放出することによって予備発泡させる際に、放出された粒子を飽和水蒸気に接触させて発泡倍率2～10倍とすることを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子の製法。

【請求項2】 密閉容器内の内圧を、窒素、空気またはこれらを主体とする無機ガスを導入することにより高めたのち、内圧よりも低圧の雰囲気中に放出することによって予備発泡させる請求項1記載のポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子の製法。

【請求項3】 飽和水蒸気の温度は、前記ポリオレフィン系樹脂組成物粒子の軟化温度以上、融点以下であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子およびその製造方法に関する。さらに詳細には、水を主発泡剤として用いて発泡倍率2～10倍程度、好ましくは、低倍領域たとえば3～8倍の型内発泡成形品の原料として好適に使用しうるポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子およびその製造方法に関する技術分野に属する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来から、密閉容器内でポリオレフィン系樹脂組成物粒子を水系分散媒に分散させ、揮発性発泡剤を含有させたのちに、前記ポリオレフィン系樹脂組成物の軟化温度以上に加熱したのち、低圧の雰囲気中に放出して、ポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子をえる方法はよく知られている（例えば、特開昭58-199125号公報など）。しかしながら該方法で予備発泡粒子を製造する場合、揮発性発泡剤を使用することから、コスト高になるだけでなく、揮発性発泡剤の含浸ムラが大きいことから発泡倍率のコントロールが困難であると共に、発泡粒子の倍率が均一でなく、良好な特性の予備発泡粒子をえることができない。また揮発性発泡剤がプロパン、ブタンなどの可燃性ガスの場合には、燃焼、爆発などの安全性に問題がある。

【0003】また特開昭60-229936号公報には、ポリオレフィン系樹脂粒子に窒素含有無機ガスを発泡剤として含有させたものを低圧の雰囲気中に放出して予備発泡粒子を製造することが記載されている。該方法では、揮発性発泡剤を使用することによるコスト高、安全性の問題はなくなるが、放出される雰囲気温度ムラに

よって、倍率バラツキが生じ均一に粒度がそろった予備発泡粒子は得られない。

【0004】また特開昭60-221440号公報には、エチレン含量1～12重量%のエチレン-プロピレン系ランダム共重合体樹脂粒子を水に分散させ、ついで無機ガスを導入したのちに、加熱し、流出速度200～500m/秒で低圧の雰囲気中に放出することで予備発泡粒子を製造することが記載されている。しかし該方法では、低圧の雰囲気中に放出する際の流出速度が大きすぎることから、発泡時の流出速度を保持することが困難であり、えられる予備発泡粒子の倍率バラツキが悪化する。

【0005】また特開平11-106546号広報には、ポリオレフィン系樹脂100重量部及び親水性ポリマー0.05～20重量部を含有するポリオレフィン系樹脂を加熱し含水粒子とした後に、低圧の雰囲気中に放出する際に、放出された粒子を60℃以上の気体に接触させることで予備発泡粒子を製造することが記載されている。しかし該方法では、樹脂中の親水性ポリマーの不良分散により、えられる予備発泡粒子の倍率バラツキが悪化する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、前記従来技術に鑑み、低発泡倍率のポリオレフィン系樹脂の予備発泡粒子を製造する際に、揮発性発泡剤を使用せずに水を主発泡剤とし、かつ、倍率バラツキの少ない粒度のそろったポリオレフィン系樹脂の予備発泡粒子の製造方法について、鋭意検討を重ねた結果、密閉容器内の内圧より低圧の雰囲気中に粒子を放出させる際に、粒子を飽和水蒸気に接触させる方法によって、得られた予備発泡粒子は、飽和水蒸気に接触させない場合と比較して、発泡倍率が向上し、倍率バラツキの少ない粒度のそろった予備発泡粒子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、ポリオレフィン系樹脂100重量部及び親水性ポリマー0.05重量部未満からなるポリオレフィン系樹脂組成物粒子を密閉容器内で水系分散媒に分散させ、前記粒子を前記ポリオレフィン系樹脂組成物の軟化温度以上の温度に加熱し、密閉容器内の内圧よりも低圧に雰囲気中に放出することによって予備発泡させる際に、放出された粒子を飽和水蒸気に接触させることを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子の製法（請求項1）、密閉容器内の内圧を、窒素、空気またはこれらを主体とする無機ガスを導入することにより高めたのち、内圧よりも低圧の雰囲気中に放出することによって予備発泡させる請求項1記載の製法（請求項2）、飽和水蒸気の温度は、前記ポリオレフィン系樹脂組成物の軟化温度以上、融点以下であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子の製造方法（請求項3）に関する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、ポリオレフィン系樹脂100重量部及び親水性ポリマー0.05重量部未満を含有するポリオレフィン系樹脂組成物粒子から低発泡倍率の予備発泡粒子の製造のために使用される。

【0009】前記ポリオレフィン系樹脂は、オレフィン単量体単位を50～100重量%、さらには70～100重量%含有し、オレフィン単量体と共重合可能な単量体単位を0～50重量%、さらには0～30重量%含有する樹脂である。オレフィン単量体単位を50重量%以上含有するため、軽量で機械的強度、加工性、電気絶縁性、耐水性、耐薬品性にすぐれた成形体がえられる。オレフィン単量体と共重合可能な単量体単位は、接着性、透明性、耐衝撃性、ガスバリア性などの改質のために使用される成分であり、使用することによる効果を与えるためには、2重量%以上、さらには5重量%以上使用するのが好ましい。

【0010】前記オレフィン単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテンなどの炭素数2～8の $\alpha$ -オレフィン単量体やノルボルネン系モノマーなどの環状オレフィンなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうちではエチレン、プロピレンが安価であり、えられる重合体の物性が良好になる点から好ましい。前記オレフィン単量体と共重合可能な単量体の具体例としては、酢酸ビニルなどのビニルアルコールエステル、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ヘキシルアクリレートなどのアルキル基の炭素数が1～6の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ビニルアルコール、メタクリル酸、塩化ビニルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうちでは、酢酸ビニルが接着性、柔軟性、低温特性の点から好ましく、メチルメタクリレートが接着性、柔軟性、低温特性、熱安定性の点から好ましい。

【0011】前記ポリオレフィン系樹脂のメルトインデックス(MI)としては、たとえばポリプロピレン系樹脂では0.2～50g/10分、さらには1～30g/10分のものが好ましく、また曲げ弾性率(JIS K 7203)としては、たとえばポリプロピレン系樹脂では5000～20000kg/cm<sup>2</sup>G、さらには8000～16000kg/cm<sup>2</sup>G、融点としては、たとえばポリプロピレン系樹脂では125～165℃、さらには130～160℃のものが好ましい。

【0012】前記MIが0.2g/10分未満の場合、熔融粘度が高すぎて高発泡倍率の予備発泡粒子がえられにくく、50g/10分をこえる場合、発泡時の樹脂の伸びに対する熔融粘度が低く破泡しやすくなり、高発泡倍率の予備発泡粒子がえられにくくなる傾向にある。また、前記曲げ強度が5000kg/cm<sup>2</sup>G未満の場合、機械的強度、耐熱性が不十分となり、20000k

g/cm<sup>2</sup>Gをこえる場合、えられる発泡成形体の柔軟性、緩衝特性が不十分となる傾向にある。さらに、融点が125℃未満の場合、耐熱性が不足し、165℃をこえる場合、成形時の融着性、二次発泡力不足となる傾向にある。

【0013】前記ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、たとえばエチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ブテンランダム3元共重合体、ポリエチレン-ポリプロピレンブロック共重合体、ホモポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂；低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体などのポリエチレン系樹脂；ポリブテン、ポリペンテンなどがあげられる。前記ポリオレフィン系樹脂は、無架橋の状態で用いてもよく、パーオキシドや放射線などにより架橋させて用いてもよい。これらのポリマーは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうちでは、他のポリオレフィン系樹脂と比べて、倍率バラツキが小さく、得られた予備発泡粒子から製造された成形体の機械的強度や耐熱性が良好であるポリプロピレン系樹脂が好ましい。

【0014】前記親水性ポリマーとは、ASTM D570に準拠して測定された吸水率が0.5%以上のポリマーのことであり、いわゆる吸湿性ポリマー、吸水性ポリマー（水に溶けることなく、自重の数倍から数百倍の水を吸収し、圧力がかかっても脱水されがたいポリマー）および水溶性ポリマー（常温ないし高温状態で水に溶解するポリマー）を包含する概念である。前記親水性ポリマーの分子内には、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、アミド基、エステル基、ポリオキシエチレン基などの親水性基が含有される。

【0015】前記吸湿性ポリマーの例として、たとえばカルボキシル基含有ポリマー、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル系エラストマー、セルロース誘導体などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。前記吸水性ポリマーの例として、たとえば架橋ポリアクリル酸塩系重合体、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体、架橋ポリビニルアルコール系重合体、架橋ポリエチレンオキシド系重合体、イソブチレン-マレイン酸系共重合体などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0016】前記水溶性ポリマーの例として、たとえばポリ(メタ)アクリル酸系重合体、ポリ(メタ)アクリル酸塩系重合体、ポリビニルアルコール系重合体、ポリエチレンオキシド系重合体、水溶性セルロース誘導体などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0017】前記親水性ポリマーの使用量は、前記親水性ポリマーの種類によって異なるが、ポリオレフィン系

樹脂100重量部に対し、親水性ポリマー0.05重量部未満である。親水性ポリマーが0.05重量部以上になると、ポリオレフィン系樹脂組成物中の親水性ポリマーの分散性が悪くなり、得られる発泡粒子の倍率バラツキが大きくなる。

【0018】本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂組成物には、充填剤、すなわち無機充填剤および（または）有機充填剤を含有せしめると気泡が均一で高発泡倍率の予備発泡粒子をうることができるという点から好ましい。

【0019】前記無機充填剤の具体例としては、たとえばタルク、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムなどがあげられる。これらの無機充填剤のなかでは、タルクが、倍率バラツキが小さく、気泡が均一で、比較的高発泡倍率の予備発泡粒子を与える点から好ましい。

【0020】前記有機充填剤としては、前記ポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度で固体状のものであればよく、とくに限定はない。前記有機充填剤の具体例としては、たとえばフッ素樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末、熱可塑性ポリエステル樹脂粉末などがあげられる。前記充填剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0021】前記充填剤の平均粒子径は、気泡が均一である予備発泡粒子をうることができ、また、該予備発泡粒子から機械的強度や柔軟性などにすぐれた成形体を与えることができる点から、50 $\mu$ m以下、さらには10 $\mu$ m以下であるのが好ましく、2次凝集や取扱作業性の点から0.1 $\mu$ m以上、さらには0.5 $\mu$ m以上であるのが好ましい。

【0022】前記充填剤の使用量は、比較的高発泡倍率の予備発泡粒子をうる点から、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.001重量部以上、さらには0.005重量部以上にするのが好ましく、また予備発泡粒子を成形する際に、すぐれた融着性を発現させ、該予備発泡粒子から機械的強度や柔軟性などにすぐれた成形体を与える点から、3重量部以下、好ましくは2重量部以下である。

【0023】前記ポリオレフィン系樹脂に、親水性ポリマー、充填剤などを含有する前記ポリオレフィン系樹脂組成物は、通常、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロールなどを用いて熔融混練する。ついで円柱状、楕円柱状、球状、立方体状、直方体状など予備発泡に利用しやすい所望の樹脂組成物粒子形状にするのが好ましい。前記樹脂組成物粒子を製造する際の条件、樹脂粒子の大きさなどにもとくに限定はないが、たとえば押出機中で熔融混練してえられる樹脂組成物粒子は、通常0.5~10mg/粒である。

【0024】本発明においては、前記ポリオレフィン系樹脂組成物粒子を密閉容器内で水系分散媒に分散させ、前記樹脂組成物粒子を前記ポリオレフィン系樹脂組成物

の軟化温度以上の温度に加熱し、好ましくは、無機ガスを密閉容器内に導入して、密閉容器内の圧力を0.6~7.5MPaに保持した後、密閉容器内の内圧よりも低圧に雰囲気中に放出することによって予備発泡させる際に、放出された粒子を飽和水蒸気に接触させることによって、ポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子が製法される。

【0025】樹脂組成物粒子を分散させる水系分散媒は、前記ポリオレフィン系樹脂組成物を溶解させない溶媒であればよく、通常水または水とエチレングリコール、グリセリン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのうちの1種以上との混合物が例示されるが、環境面、経済性などから水が好ましい。

【0026】前記密閉容器内で樹脂組成物粒子を水系分散媒に分散させる際に、無機分散剤として、例えば、第三リン酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸亜鉛、炭酸カルシウムなどの無機塩やベントナイト、カオリンなどの粘土類があげられる。これらのうちで第三リン酸カルシウムが、分散力が強く好ましい。

【0027】又、界面活性剤としては、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、n-パラフィンスルホン酸ソーダ、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダなどのアニオン性界面活性剤、塩化ベンザルコニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウムなどのカチオン性界面活性剤があげられる。これらのうちでn-パラフィンスルホン酸ソーダが良好な分散力を与え、生分解されやすいことから好ましい。

【0028】これらの無機分散剤、および界面活性剤の使用量については、特別な限定はなく、一般に使用される量を使用すればよいが、無機分散剤は、樹脂粒子100重量部に対して0.05~10重量部が好ましく、界面活性剤は、樹脂粒子100重量部に対して0.0005~1重量部が好ましい。

【0029】前記水系分散媒に分散させる樹脂組成物粒子の量としては、水系分散媒100重量部に対して樹脂組成物粒子3~100重量部、さらには10~50重量部が好ましい。樹脂組成物粒子の量が3重量部未満になると生産性が低下し、経済的でなくなり、100重量部をこえると加熱中に容器内で粒子同士が融着する傾向が生じる。

【0030】前記樹脂組成物粒子、無機分散剤、および界面活性剤を密閉容器内で水系分散媒に分散させて加熱する温度は、使用するポリオレフィン系樹脂組成物の軟化温度以上の温度で、好ましくは、融点+20℃以下、更には、融点+5℃以上~融点+15℃の温度が好ましい。例えば、融点145℃のエチレン-プロピレン共重合体の場合、145~165℃、さらには150~160℃が好ましく、145℃未満では発泡しにくくなり、165℃をこえると、えられる予備発泡粒子の機械的強

度、耐熱性が充分でなく、容器内で粒子が融着しやすくなる傾向が生じる。

【0031】なお、ポリオレフィン系樹脂組成物の融点は、DSC（示差走査熱量計）によって、40℃から220℃まで10℃/分の速度で昇温し、10℃/分の速度で40℃まで冷却した後、再度、10℃/分の速度で220℃まで昇温したときに現れる融解ピークの頂点の温度である。

【0032】前記無機ガスとしては、チッ素、空気またはこれらを主体（通常、50容量%以上、さらには70容量%以上）とし、アルゴン、ヘリウム、キセノンなどの不活性ガスや水蒸気、酸素、水素、オゾンなどを少量（50容量%以下、さらには30容量%以下）含む無機ガスなどが使用できるが、経済性、生産性、安全性、環境適合性などの点からチッ素、空気が好ましい。

【0033】前記無機ガスを導入した後の密閉容器内の圧力は、前述のごとく0.6～7.5MPaが好ましく、更に、1.0～7.0MPaがより好ましい。前記圧力が0.6MPa未満の場合、無機ガスを導入することによる効果が少なくなり、未発泡ビーズが得られる傾向になる。7.5MPaを越えると、予備発泡粒子内の気泡径が微細化し、独立気泡率が低下して成形品の収縮、形状安定性、機械的強度が損なわれる。無機ガスの導入時期は、密閉容器の加熱前、加熱途中、加熱後のいずれもよい。

【0034】前記密閉容器内の内圧より低圧というのは、密閉容器内の内圧よりも低い圧力であればよく、通常は大気圧付近の圧力が選ばれる。又、前記雰囲気とは、放出された粒子と水分分散媒の混合物の飛散軌跡を包含する空間を意味するが、一般にはパイプ、ダクト状のもので外気と遮断した装置内をいう。

【0035】前記飽和水蒸気は、放出された粒子と接触させることによって、発泡粒子の収縮を低減・防止させ、かつ、倍率バラツキを少ない粒度の揃った予備発泡粒子の製造のために使用されるものであり、予備発泡粒子に用いられる原料樹脂組成物の融点以下、好ましくは90～110℃の温度範囲内で調整されることが好ましい。110℃を超えた場合、樹脂のガラス転移温度または融点付近になり予備発泡粒子の気泡が破泡したり、粒子同士が融着する。90℃未満の場合、発泡粒子内の水が急激に凝縮してしまい、粒子の収縮が大きく、倍率バラツキが大きい。

【0036】また、前記飽和水蒸気圧力は、予備発泡粒子の原料樹脂融点以下の飽和水蒸気圧、好ましくは70～150kPaとなるように調整されることが好ましい。予備発泡粒子を飽和水蒸気と接触させる際には、放出口直後に、飽和水蒸気吹き込み用口を数箇所設置し、放出される予備発泡粒子に、飽和水蒸気が各粒子に、均一に接触する方法が好ましい。飽和水蒸気が均一に接触することによって、各粒子の倍率バラツキが小さくな

る。

【0037】この場合、水蒸気の噴出時に若干の水噴霧を併用しても差し支えなく、または飽和水蒸気と接触させた後に水を噴霧して予備発泡粒子の冷却速度を調節するなどの操作を併用しても差し支えはない。

【0038】樹脂粒子が密閉容器から低圧領域への放出する際は、絞り盤を通して放出し、かつ無機ガスなどを密閉容器内に導入して密閉容器の内圧をできるだけ一定に維持することが好ましい。前記絞り盤とは、オリフィス型、ノズル型、ベンチュリ型、などが使用でき、またこれらを組み合わせても使用できる。これら絞り盤に設けられる放出口は、放出される樹脂粒子が詰まらないような大きさであり、且つ所定の放出速度を達成するものであれば、開口面積や断面形状などは何ら制限されるものではない。

【0039】このように密閉容器内の圧力をできるだけ一定に保ち、絞り盤を通して放出することによって、樹脂粒子の放出速度や放出量を一定に保持でき、従って飽和水蒸気が各粒子に均一に接触するようになり、倍率バラツキの少ない均一な予備発泡粒子をえることができる。

【0040】本発明の方法による予備発泡粒子は、耐圧容器中で加熱加圧下、一定時間処理することによる空気成分などを行った後、型内発泡成形用金型に充填し、蒸気加熱成形して金型どおりの発泡成形体を製造してもよい。かくしてえられた発泡成形体は、原料となる予備発泡粒子の倍率バラツキが少ないために、成形体内の密度バラツキが小さく、寸法収縮率、形状変形が小さいので、極めて商品価値の高いものとなる。

【0041】

【実施例】以下に実施例および比較例をあげて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

【0042】＜実施例1～3＞ポリオレフィン系樹脂であるエチレン-プロピレンランダム共重合体（密度0.90～0.91g/cm<sup>3</sup>、エチレン含有率3重量%、融点145℃、MI=5.5g/10分、曲げ弾性率1000kg/cm<sup>2</sup>G）100重量部、タルク（平均粒径7μm）0.3重量部を添加し、50mmφ単軸押出機に供給し、熔融混練したのち、直径1.5mmφの円筒ダイより押出し、水冷後カッターで切断し、円柱状のポリオレフィン系樹脂からの樹脂粒子（1.8mg/粒）をえた。えられた粒子の軟化温度は63℃、融点は145℃、JIS K 7112により測定した密度0.90～0.91g/cm<sup>3</sup>であった。

【0043】得られた樹脂粒子100重量部、無機分散剤として第三リン酸カルシウム0.3重量部および界面活性剤としてn-パラフィンスルホン酸ソーダ0.005重量部を、水300重量部を耐圧密閉容器に仕込み、容器内容物を攪拌しながら、153.0℃まで加熱し

た。このときの耐圧容器内の圧力は約0.5MPaであった。その後、空気加圧により10分かけて、容器内の圧力を表1記載の圧力にし、次いで20分保持後、密閉容器下部のバルブを開いて、水分散物（樹脂粒子および水系分散媒）を開孔部を1個有するオリフィスを通じて低圧容器に放出した。放出の際、オリフィス通過直後に水蒸気吹き込み口を設け、蒸気圧約100kPaの水蒸気が、放出される水分散物に接触するようにした。このときの吹込蒸気温度は、温度記録計で98.0℃であった。尚、放出の間は加熱空気を密閉容器内に導入し、密閉容器内の温度、内圧を一定に保持した。

【0044】＜比較例1～2＞実施例1と同様の操作を行い、樹脂粒子の放出の際は、蒸気吹き込みを行わずに、予備発泡粒子を得た。

【0045】＜実施例4＞エチレン-プロピレンランダム共重合体（密度0.91g/cm<sup>3</sup>、エチレン含有率3重量%、融点145℃、MI=5.5g/10分、曲げ弾性率10000kg/cm<sup>2</sup>G）100重量部に対し、親水性ポリマー（エチレン-メタクリル酸共重合体のカルボキシル基をナトリウムイオンで塩にし、分子間を架橋させたアイオノマー（エチレン単位85重量%とメタクリル酸単位15重量%からなり、メタクリル酸単位の60重量%が塩を形成しているもの）0.04重量部及びタルク（平均粒径7μm）0.3重量部を添加し、50mmφ単軸押出機に供給し、熔融混練したのち、直径1.5mmφの円筒ダイより押出し、水冷後カッターで切断し、円柱状のポリオレフィン系樹脂からの樹脂粒子（1.8mg/粒）をえた。この樹脂粒子を実施例1と同様の操作を行い、予備発泡粒子を得た。

【0046】＜比較例3＞親水性ポリマーの添加量を

0.1重量部した以外は、実施例4と全く同様の操作を行い、予備発泡粒子を得た。

【0047】＜比較例4＞親水性ポリマーの添加量を2重量部した以外は、実施例4と全く同様の操作を行い、予備発泡粒子を得た。

【0048】（発泡倍率（乾燥倍率））予備発泡粒子3～10g程度をはかりとり、60℃で6時間以上乾燥した後、重量wを測定後、水没法にて体積vを測定し、予備発泡粒子の真比重 $\rho_b = w/v$ を求め、原料組成物の密度 $\rho_r$ との比により、発泡倍率 $K = \rho_r / \rho_b$ を求めた。

【0049】（成含倍率）乾燥後の予備発泡粒子を2MPaの空気加圧に2時間放置し、予備発泡粒子内の圧力を大気圧より高くし、予備発泡粒子の収縮を完全に回復した状態の予備発泡粒子を用いて測定した発泡倍率を示す。

【0050】（倍率バラツキ）倍率バラツキは下記の式より求めた。

$$\text{倍率バラツキ}(\%) = (\sigma_m) / K_{av} \times 100$$

式中の $K_{av}$ は、JIS Z8801標準篩（3.5、4.5、6.7、8.9、10メッシュの8種）で篩い分けしたときの各残発泡粒子の重量分率 $W_i$ 、発泡倍率 $K_i$ から、式： $K_{av} = \sum [K_i \times W_i]$ で求められる平均発泡倍率。式中の $\sigma_m$ は、JIS Z8801標準篩（3.5、4.5、6.7、8.9、10メッシュの8種）で篩い分けしたときの各残発泡粒子の重量分率 $W_i$ 、発泡倍率 $K_i$ から、式： $\sigma_m = \sqrt{\sum [W_i \times (K_{av} - K_i)^2]}$ で求められる倍率の標準偏差。

【0051】

【表1】

	親水性 ポリマー 添加部数 (重量部)	発泡 圧力 (Mpa)	水蒸気 吹込 の有無	発泡 倍率 (倍)	成含 倍率 (倍)	倍率 バラツキ (%)	備考
実施例1	0	1.5	有	3.2	3.2	10.6	
実施例2	0	2.0	有	5.1	5.1	7.8	
実施例3	0	2.5	有	7.2	7.3	6.4	
実施例4	0.04	2.0	有	5.1	5.1	8.0	
比較例1	0	2.0	無	2.0	2.0	20.1	未発泡 粒子有
比較例2	0	2.5	無	2.2	2.2	24.3	未発泡 粒子有
比較例3	0.1	1.6	有	4.6	4.6	18.5	
比較例4	2	1.0	有	4.8	4.8	24.0	

【0052】表1から明らかなごとく、発泡倍率が低いポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子をえようとする場合、水蒸気吹き込みを行わないと、発泡倍率が低くなるものの、発泡倍率のバラツキが大きく、一部には未発泡の予備発泡粒子の混入が認められ、型内発泡成形に供するには不適当なものであった。

【0053】また、ポリオレフィン系樹脂100重量部

に、親水性ポリマー0.04重量を添加した場合は、親水性ポリマーを添加しない系と同等の発泡倍率、倍率バラツキであるが、親水性ポリマー添加量を0.1重量部、2重量部と増やしていくと、粒子の放出時に水蒸気を吹き込んでも倍率バラツキが大きいくことがわかる。即ち、本願の目的とする低倍領域たとえば3～8倍のポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子をえるにあたり、実施例

の方法によれば倍率バラツキが少ない状態で目的を達成できることがわかる。

【0054】

【発明の効果】本発明の水を主発泡剤とするポリオレフィン系樹脂組成物予備発泡粒子の製造方法によれば、樹脂組成物粒子の放出の際に、水蒸気を接触させることに

よって、倍率バラツキが少なく、実用上充分な外観を有する予備発泡粒子が得られる。特に発泡倍率が低い場合、たとえば型内発泡成形に適した3～8倍の予備発泡粒子をえるに際しては本願発明の効果が顕著であり、良好な型内発泡成形品をえることができる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターム (参考)

B 2 9 K 33:04

B 2 9 K 33:04

Fターム(参考) 4F074 AA16 AA25 AC32 BA34 CA38  
CC32X CC34Y CC36X CC47  
DA02  
4F201 AA03 AA04E AA21E AA22  
AB16 AC01 AG20 AR02 AR06  
AR20 BA02 BC02 BC12 BC19  
BC33 BC37 BL42 BL48 BL50  
4J002 BB031 BB061 BB071 BB121  
BB151 BB171 BE022 BG012  
BH022 BN172 BP021 CH022  
FD010 HA09